

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120021

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C08F 4/658

C08F 10/00

(21)Application number : 07-124701

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.1995

(72)Inventor : IGAI SHIGERU
IKEUCHI HIROMICHI
TAMURA MASANORI
YAMASHITA JUN

(30)Priority

Priority number : 06109794
06205327

Priority date : 24.05.1994
30.08.1994

Priority country : JP

JP

(54) PROCESS FOR POLYMERIZING ALPHA-OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an α -olefin polymer having high stereo-regularity and high melt flow.

CONSTITUTION: An α -olefin is polymerized in the presence of a catalyst comprising a solid catalyst component essentially consisting of magnesium, titanium, a halogen and an electron donor, an organoaluminum compound component and an organosilicon compound represented by the general formula: $R_1nSi(OR_2)_{3-n}R_3$ (wherein R_1 and R_2 are each a 1-24 C hydrocarbon group; R_3 is a cyclic amino group; and (n) is 0-2).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120021

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-124701

(22) 出願日 平成7年(1995)5月24日

(31) 優先権主張番号 特願平6-109794

(32) 優先日 平6(1994)5月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-205327

(32) 優先日 平6(1994)8月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 猪飼 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 池内 博通

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 田村 雅範

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式 $R^1_n Si(OR^2)_{3-n} R^3$

(式中、 R^1 および R^2 は炭素数 1~24 の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノ基を示し、 n は 0 ~ 2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【効果】 活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ熔融流動性が高い α -オレフィン重合体を与えることができる。メルトフローレイトが高く、立体規則性の高いポリマーを得ることができ、また特にバルク重合プロセスにおける大量の水素を充填による装置耐圧の問題を小さくすることができる。

(A) 遷移金属化合物

マグネシウム、チタン、ハ
ロゲン、電子供与体を
必須とする触媒固体成分

(B) 有機金属成分

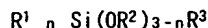
有機アルミニウム化合物

(C) 第三成分

 $R^1_n Si(OR^2)_{3-n} R^3$ α -オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式



(式中、 R^1 および R^2 は炭素数 1~24 の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノ基を示し、 n は 0 ~ 2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合し、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】近年、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期律表 1~111 族金属の有機金属化合物、及び第三成分としての電子供与体からなる高活性触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭62-11705号公報、特開昭63-258907号公報、特開平4-370103号公報などには、第三成分として特定のシリケートを用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。

【0003】また、特開平7-109304号公報、特開平7-118320号公報には、特定構造のアミノシランを用いる重合触媒が開示されている。

【0004】一般に、 α -オレフィン重合体を製造する場合には、ポリマーの溶融流動性を向上させるために、水素などの連鎖移動剤を使用し、ポリマーのメルトフローレート(M.F.R.)を高める方法がとられている。

【0005】しかし、上記の触媒系においては、通常、連鎖移動剤の水素使用量に対する生成ポリマーの溶融流動性の依存性が小さいため、溶融流動性を向上させるためには多量の水素を使用する必要がある。また、水素などの連鎖移動剤の使用量を増してポリマーの溶融流動性を向上させた場合、一般に、沸騰ヘプタン不溶分(H.I.)が大きく低下する。

【0006】特開平2-84404号公報、特開平4-202505号公報には、第三成分のシリケートとして、シクロペンチルアルキルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ(置換シクロペンチル)ジメトキシシランなどを用いた触媒系が開示されている。しかし、これらの触媒系はポリマーの溶融流動性の水素依存性が小さく、溶融流動性の高いポリマーを得る場合には不利とな

る。特に、バルク重合プロセスにおいて大量の水素を充填することは、装置耐圧の問題がある。

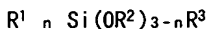
【0007】したがって、前記公報に記載されている各種の高活性触媒は、高活性でかつポリマーの立体規則性を向上させる優れた触媒であると言われているが、特に溶融流動性の高いポリマーを得る場合に、上記の欠点は大きな問題となり、その解決が望まれている。

【0008】

【発明の目的】本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合させて、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法を提供する。

【0009】

【問題点解決のための技術的手段】本発明は、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式



(式中、 R^1 および R^2 は炭素数 1~24 の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノ基を示し、 n は 0 ~ 2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供する。

【0010】本発明においては、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を使用する。この触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、同56-55405号公報、同56-45909号公報、同56-163102号公報、同57-63310号公報、同57-115408号公報、同58-83006号公報、同58-83016号公報、同58-138707号公報、同59-149905号公報、同60-23404号公報、同60-32805号公報、同61-18330号公報、同61-55104号公報、特開平2-77413号公報、同2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。代表的な製造方法として、

(1)塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及び $TiCl_4$ などのハロゲン化チタン化合物を共粉碎する方法、(2)溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0011】成分〔A〕としては、特開昭60-152511号公報、同61-31402号公報、同62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、式、 AlX^1_3 で表されるハロゲン化アルミニウム(式中、 X^1 はハロゲンを示す。)と、式、 $R^4_n Si(OR^5)_{4-n}$ で表されるケイ素化合物(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ、炭素数 1~8 のアルキル基またはフェニル基を示し、 n は 0~3 の整数である。)を反応させ、さらに式、 $R^6 MgX^2$ で表されるマグネシウム化合物(式中、 R^6 は炭素数 1~8 のアルキル基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す。)を反応させて固体を

析出させる。上記反応で使用するのことができるハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものをを用いることが困難であり、少量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三硫化アルミニウムを挙げることができ、特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0012】上記反応で使用するケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランを挙げることができる。特に、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0013】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比(Al/Si)で通常0.4~1.5、好ましくは0.7~1.3の範囲であり、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することが好ましい。反応温度は通常10~100℃、好ましくは20~80℃であり、反応時間は通常0.2~5時間、好ましくは0.5~3時間である。

【0014】上記反応で使用するマグネシウム化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。マグネシウム化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0015】マグネシウム化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウムに対する元素比(Mg/Al)で通常0.5~3、好ましくは1.5~2.3の範囲である。反応温度は通常-50~100℃、好ましくは-20~50℃、反応時間は通常0.2~5時間、好ましくは0.5~3時間である。

【0016】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物との反応、続いてグリニャール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理の方法としては、

(1)固体をハロゲン化チタン化合物で処理した後、電子供与体で処理し、さらに再度ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、および、(2)固体をハロゲン化チタン化合物と電子供与体の共存下で処理した後、ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、などの従来良く知られた方法が採用できる。例えば上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常50~150℃、接触時間は特に制限はないが通常0.2~5時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回行うこともできる。

【0017】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物としては、式 $Ti(OR)_pX^{3-p}$ (p は0~3の整数であり、 X^3 はハロゲン原子を示す。)で示される。具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブromoチタン、トリクロロモノブトキシチタン、トリブromoモノエトキシチタン、トリクロロモノイソプロポキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブトキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタン、トリクロロモノブトキシチタンが好ましい。

【0018】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、好ましくは芳香族エステル、特に、オルトフタル酸ジエステルが好ましい。ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジヘキシル、オルトフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ-n-ヘプチルが挙げられる。上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活性溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分[A]として α -オレフィンの重合触媒として使用することができる。

【0019】本発明の成分[B]としての有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、ハロゲンアルキルアルミニウムなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましい。特に好ましいのはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。前記有機アルミニウム化合物類はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。 α -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分[A]のチタンに対する元素比(Al/Ti)で、0.1~500、好ましくは0.5~150である。

5

【0020】本発明の成分〔C〕として、一般式
 $R^1_n Si(OR^2)_{3-n} R^3$

(式中、 R^1 および R^2 は炭素数 1~24 の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノ基を示し、 n は 0~2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物が使用される。

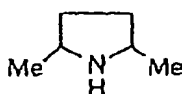
【0021】 R^1 および R^2 として好ましい炭化水素基は、炭素数 1~10 の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数 1~8 の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基であり、具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、 n -アミル、 n -ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。

【0022】その内、 R^1 として最も好ましいのはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル基、 R^2 として最も好ましいのはメチル基が挙げられる。

【0023】 R^3 として好ましい環状アミノ基としては、第二級環状アミン化合物から誘導されるものが挙げられ*



Pyrrolidine



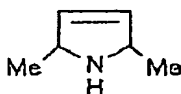
2,5-Dimethyl-pyrrolidine



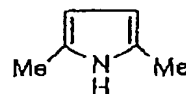
Pyrrole



3-Pyrroline

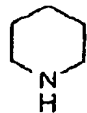


2,5-Dimethyl-3-pyrroline

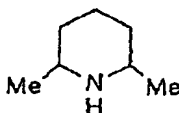


2,5-Dimethyl-pyrrole

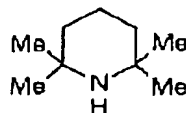
【0028】



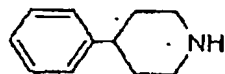
Piperidine



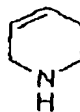
cis-2,6-Dimethylpiperidine



2,2,6,6-Tetramethylpiperidine



4-Phenylpiperidine



1,2,3,6-Tetrahydropyridine

【0029】

【化3】

6

*る。本発明の (C) 成分は、第二級環状アミン化合物と、ハロゲン化ケイ素化合物あるいは Si-O 結合含有ケイ素化合物との反応によって、容易に得ることができる。

【0024】ハロゲン化ケイ素化合物としては、 $MeSi(OMe)_2X$ 、 $EtSi(OMe)_2X$ 、 $PrSi(OMe)_2X$ 、 $Si(OMe)_3X$ (式中、 X はハロゲン原子を示す) などが挙げられる。Si-O 結合含有ケイ素化合物としては、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $EtSi(OMe)_3$ 、 $PrSi(OMe)_3$ 、 $Si(OMe)_4$ などが挙げられる。

【0025】第二級環状アミン化合物としては、ピロリジン化合物、ピロール化合物、ピロリン化合物、ピペリジン化合物、ピリジン化合物、インドリン化合物、インドール化合物、キノリン化合物、カルバゾール化合物、エチレンイミン化合物など及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0026】第二級環状アミン化合物の具体例としては、下式の化合物が挙げられる。

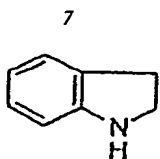
【0027】

【化1】

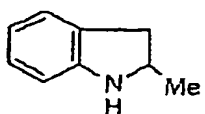
30 【化2】

(5)

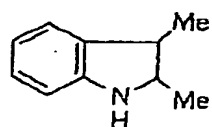
特開平8-120021



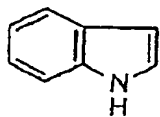
Indorine



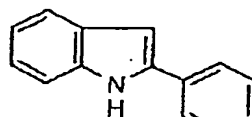
2-Methylindole



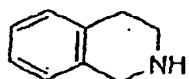
2,5-Dimethylindole



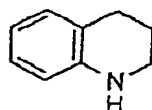
Indole



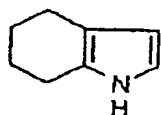
2-Phenylindole



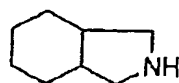
1,2,3,4.-Tetrahydroisoquinoline



1,2,3,4.-Tetrahydroquinoline



4,5,6,7-Tetrahydroindole

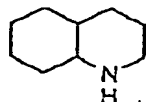


Perhydroindole

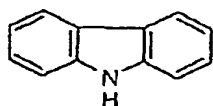
【0030】

【化4】

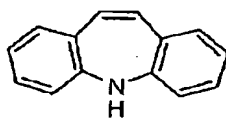
9



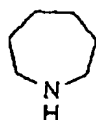
Decahydroquinoline



Carbazole



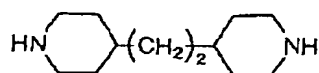
Iminostilbene



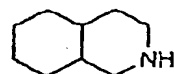
Hexamethyleneimine



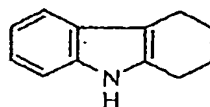
3-Azabicyclo[3.2.2]nonane



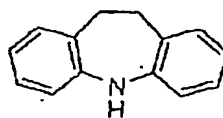
4,4'-Trimethylenedipiperidine



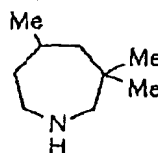
Perhydroisoquinoline



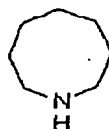
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole



Iminodibenzyl



(±)-3,3,5-Trimethylhexahydroazepine



Heptamethyleneimine



Homopiperazine

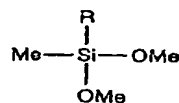
【0031】上記の第二級環状アミン化合物の中でも、ピペリジン (Piperidine)、ピロリジン (Pyrrolidine) が好適である。

【0032】一般式 $R^1_n Si(OR^2)_{3-n} R^3$ として、 n は、好ましくは 0又は1、特に好ましくは n は 1、すなわち、式 $R^1 Si(OR^2)_2 R^3$ で表される有機ケイ素化合物が好ましい。

【0033】さらに好ましくは、一般式

【0034】

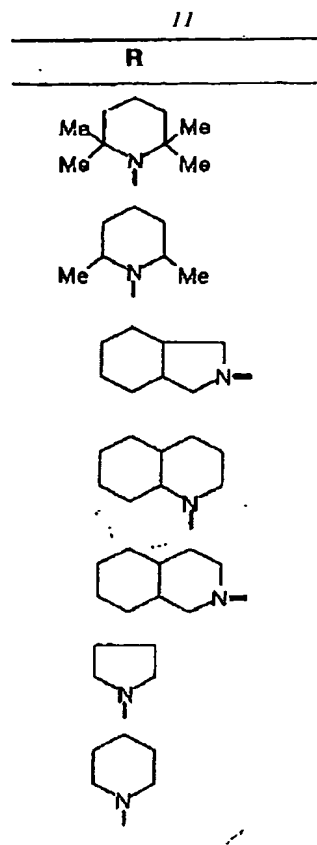
【化5】



【0035】で表されるメチルジメトキシシラン化合物が挙げられる (式中、Rの具体例としては、以下の環状アミノ基が挙げられる)。

【0036】

【化6】



12

*【0037】具体的な化合物として以下のものが挙げられる。

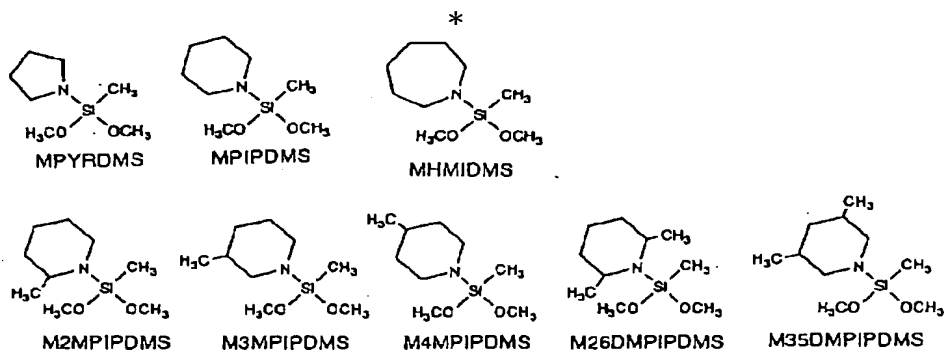
【0038】メチル（ピロリジノ）ジメトキシシラン(MPYRDS)、メチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(MPIPDS)、メチル（ヘキサメチレンイミノ）ジメトキシシラン(MHMIDS)、メチル（2-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M2MPIPDS)、メチル（3-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M3MPIPDS)、メチル（4-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M4MPIPDS)、メチル（2,6-ジメチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M26DMPIPDS)、メチル（3,5-ジメチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M35DMPIPDS)

10

【0039】

【化7】

20



【0040】エチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(EPIPDS)、n-プロピル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(NPPIPDS)、iso-プロピル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(IPPIPDS)、n-ブチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(NBPIPDS)、iso-ブチル（ピペリジノ）ジメトキシ

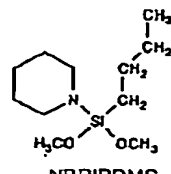
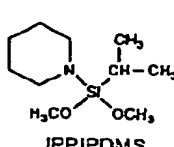
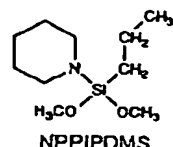
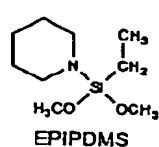
40

シラン(IBPIPDS)、シクロペンチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(CPPIPDS)、シクロヘキシル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(CHPIPDS)

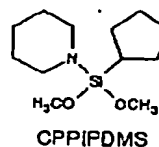
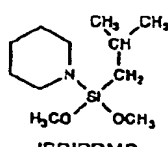
【0041】

【化8】

13



14



【0042】本発明の環状アミノ基を有する有機ケイ素化合物を用いると、連鎖移動剤の水素に対する生成ポリマーの溶融流動性の依存性が大きくなる。すなわち、より少ない水素量で溶融流動性を高くできる効果を有している。そのため、メルトフローレイトが高く、立体規則性の高いポリマーを得ることができ、また特にバルク重合プロセスにおいて、大量の水素を充填することによる装置耐圧の問題を改善することができる。

【0043】成分【C】の使用量は、成分【B】のアルミニウムに対する成分【C】のシランの元素比(Si/Al)で0.01～1が好ましく、特に0.05～0.33が好ましい。

【0044】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性(H.I)及び溶融流動性(M.F.R.)を有する α -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05～1.0の範囲である。

【0045】本発明において、 α -オレフィン重合時、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分【C】の有機ケイ素化合物と成分【A】の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0046】本発明で用いられる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテンなどが挙げられる。本発明においては、上記 α -オレフィンの単独または共重合を行うことができ、さらに上記 α -オレフィンとエチレンとの共重合を行うことができる。また、本発明においては、プロピレンを単独重合させ、ついでエチレン又はエチレンとプロピレンとの混合物を上記単独重合体の存在下に共重合させて、プロピレンのブロック共重合体を製造することができる。

【0047】本発明における重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触させる気相重合法、あるいは液体状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法等が採用できる。重合圧力は1～200kg/cm²、好ましくは10～80kg/cm²、重合温度は通常10～100℃、好ましくは30～90℃、重合時間は通常0.1～10時間、好ましくは0.5～7時間の範囲である。

【0048】また、本発明では、オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、本重合を行うことが好ましい。予備重合は、本重合を行う前に、予め触媒固体成分【A】を、有機アルミニウム化合物成分

【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】と接触処理し、固体の洗浄によって接触処理固体を調製することができる。さらに、触媒固体成分【A】又は前記の接触処理固体を用いて、有機アルミニウム化合物成分【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】の存在下、限定された量の α -オレフィンを予備重合することもできる。接触処理固体を用いる場合は、予備重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。これらの接触処理固体、予備重合固体、あるいは予備重合の後に固体を洗浄したものを本重合に用いることによって、触媒固体当たりの重合活性及びポリマーの立体規則性を向上させることができる。

【0049】本発明においては、前記の接触処理固体あるいは予備重合固体を、本重合における触媒固体成分として用いる場合は、本重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。

【0050】本発明の接触処理としては、成分【A】、成分【B】及び成分【C】を混合し、通常、0～100℃、0.1～10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分【A】、成分【B】、成分【C】の順が好ましい。接触処理した後に、不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、ろ過、分離して、予備重合あるいは本重合で触媒固体成分として用いる。

【0051】本発明における予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0052】予備重合時間は通常0.1～10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく触媒残渣が多くなり、 α -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gを越えると、 α -オレフィン重合体の結晶性が低下する傾向がある。予備重合温度は、0～100℃、好ましくは10～90℃で各触媒成分の存在下

に行う。50℃を越えるような高い温度で予備重合を行う場合は、 α -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で得られる α -オレフィン重合体の結晶性が低下する。

【0053】予備重合での有機アルミニウム成分の使用量は、通常、触媒固体成分のチタン原子に対して Al/Ti モル比が0.5~1000、好ましくは1~100である。有機ケイ素化合物の使用量は、通常有機アルミニウム化合物成分のアルミニウム原子に対して Si/Al モル比が0.01~1、好ましくは0.1~0.5である。また予備重合に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0054】

【発明の効果】本発明における触媒を用いて α -オレフィンを製造した場合に、活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ熔融流動性が大きい α -オレフィン重合体を与えることができる。連鎖移動剤の水素移動剤に対する生成ポリマーの熔融流動性の依存性が大きいため、メルトフローレイトが高く、立体規則性の高いポリマーを得ることができ、また特にバルク重合プロセスにおける大量の水素を充填による装置耐圧の問題を小さくすることができる。

【0055】〔実施例〕以下に本発明の実施例を説明する。「重合活性」とは、触媒固体成分1g当たりの生成ポリマーの収量(g)を示す。重合体の立体規則性(HI)は、熱ヘプタンで20時間抽出した重合体残部の割合(%)を示す。重合体の熔融流動性(M.F.R.)は ASTM D-1238に従って測定した230℃、2.16kgの荷重下、10分間の熔融重合体の重量(g)を表す。

【0056】重合体の融点(T_m)及び結晶化温度(T_c)は、DSC(セイコー電子工業製 SSC-5200 DSC-220C)を用いて測定した。測定方法は、室温から230℃まで10℃/min.の速度で昇温し、そのまま5分間保持したのちに230℃から40℃まで5℃/分の速度での降温し、結晶化温度を測定した。その後更に、40℃から230℃まで10℃/min.の速度で昇温し、融点を測定した。

【0057】アイソペンタッド分率(mmm)%は、Macromolecules 8, 687(1975)に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから算出した。¹³C-NMRスペクトルは、日本電子製 EX-400 の装置を用い、TMSを基準とし、温度130℃、*o*-ジクロロベンゼン溶媒で測定した。

【0058】実施例1~4

(1) 触媒固体成分[A]の調製

無水塩化アルミニウム15ミリモルをトルエン40mlに添加し、次いで、メチルトリエトキシシラン15ミリモルを攪拌下に滴下し、滴下終了後25℃で1時間反応させた。反応生成物を-5℃に冷却した後、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド30ミリモルを含むジイソプロピルエーテル18mlを30分間で反応生成物に滴下し、反応溶液の温度

を-5~0℃の範囲内に保った。滴下終了後徐々に昇温し、30℃で1時間反応を続けた。析出した固体を濾別し、トルエン及び*n*-ヘプタンで洗浄した。次に、得られた固体4.9gをトルエン30mlに懸濁させ、この懸濁液に四塩化チタン150ミリモル、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル3.3ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、トルエン、次いで*n*-ヘプタンで洗浄した。さらに、再度固体をトルエン30mlに懸濁させ、四塩化チタン150ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、固体をトルエン次いで*n*-ヘプタンで洗浄した。得られた触媒固体成分中のチタン含有量は3.55重量%であった。この固体をヘプタン80mlに懸濁し触媒固体成分のヘプタンスラリーを調製した。

【0059】(2) プロピレンの重合

攪拌機付の内容積2Lのオートクレーブ内に触媒固体成分のヘプタンスラリー(触媒固体成分として7.9mg)を封入した硝子アンプルを取りつけた後、オートクレーブ内を窒素で置換した。次に、トリエチルアルミニウム2.1ミリモル含有する*n*-ヘプタン溶液2.1mlをオートクレーブに仕込んだ。さらに、成分[C]として表1記載のシラン化合物0.35ミリモル含有する*n*-ヘプタン溶液1.74mlを仕込んだ。続いて、2.0kg/cm²Gの水素を導入後、液体プロピレン1200ml導入してオートクレーブを振とうした。オートクレーブを10℃に冷却し、攪拌開始とともに触媒固体成分の入った硝子アンプルを破碎し、10分間予備重合した。引き続きオートクレーブ内を70℃に昇温し、70℃で1時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を50℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表2に示す。

【0060】実施例5~8

成分[C]として、メチル(ピペリジノ)ジメトキシシラン(MPIPDS)を用い、水素の使用量(Kg/cm²)を表3に示した様にした以外は、実施例1と同様にして行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表3及び表4に示す。

【0061】実施例9~11

成分[C]として、エチル(ピペリジノ)ジメトキシシラン(EPIPDS)を用い、水素の使用量(Kg/cm²)を表5に示した様にした以外は、実施例1と同様にして行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表5及び表6に示す。

【0062】実施例12~13

成分[C]として、*n*-プロピル(ピペリジノ)ジメトキシシラン(NPIPDS)を用い、水素の使用量(Kg/cm²)を表7に示した様にした以外は、実施例1と同様にして行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表7及び表8に示す。

17

【0063】実施例14～15

成分[C]として、iso-プロピル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(IPPIPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表7に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表7及び表8に示す。

【0064】実施例16～17

成分[C]として、n-ブチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(NBPIPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表9に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表9及び表10に示す。

【0065】実施例18～19

成分[C]として、iso-ブチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(IBPIPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表9に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表9及び表10に示す。

【0066】実施例20～21

成分[C]として、シクロペンチル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(CPPIPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表11に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表11及び表12に示す。

【0067】実施例22～23

成分[C]として、シクロヘキシル（ピペリジノ）ジメトキシシラン(CHPIPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表11に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表11及び表12に示す。

【0068】実施例24～26

成分[C]として、メチル（ピロリジノ）ジメトキシシラン(MPYRPDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表13に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表13及び表14に示す。

【0069】実施例27～28

成分[C]として、メチル（ヘキサメチレンイミノ）ジメトキシシラン(MHIMDS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表13に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表13及び表14に示す。

【0070】実施例29～34

成分[C]として、メチル（4-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M4MPIPDS) [実施例29]、メチル（3-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M3MPIPDS) [実施例30]、メチル（2-メチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M2MPIPDS) [実施例31～32]、メチル（3,5-ジメチルピペリジノ）ジメトキシシラン(M35MPIPDS) [実施例33]、メチル（2,6-ジメチルピペリジノ）ジ

18

メトキシシラン(M26MPIPDS) [実施例34] を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表15に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表15及び表16に示す。

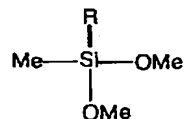
【0071】比較例1～4

成分[C]としてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS)を用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表17に示した様にした以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表17及び表18に示す。

【0072】

【表1】

| 実施例 | R |
|-----|---|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |



【0073】

【表2】

| 実施例 | 重合活性 g/g-cat.h | H. I % | MFR g/10min |
|-----|-------------------|-----------|----------------|
| 1 | 37200 | 97.5 | 31 |
| 2 | 28300 | 97.1 | 35 |
| 3 | 25700 | 96.3 | 42 |
| 4 | 26800 | 96.6 | 41 |

【0074】

【表3】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat.h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|--------|---------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| 5 | MPIDMS | 0.5 | 23100 | 8.2 | 98.2 |
| 6 | MPIDMS | 2.0 | 29000 | 69.9 | 96.4 |
| 7 | MPIDMS | 3.0 | 20500 | 153 | 95.1 |
| 8 | MPIDMS | 4.0 | 26400 | 221 | 95.2 |

【0075】

【表4】

| 実施例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n | mmmm % |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 5 | 119.4 | 165.1 | 103.4 | 6.4 | |
| 6 | 120.1 | 163.9 | 108.5 | 6.0 | 96.0 |
| 7 | 119.9 | 163.9 | 108.9 | 5.0 | |
| 8 | 120.3 | 163.9 | 112.8 | 4.4 | 96.3 |

【0076】

【表5】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat.h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|--------|---------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| 9 | EPIDMS | 2.0 | 35100 | 66.3 | 96.7 |
| 10 | EPIDMS | 4.0 | 38500 | 284 | 94.7 |
| 11 | EPIDMS | 6.0 | 35900 | 663 | 92.9 |

【0077】

【表6】

| 実施例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n | mmmm % |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 9 | 118.4 | 163.9 | 107.2 | 6.4 | 96.6 |
| 10 | 119.1 | 163.7 | 105.4 | 5.6 | 96.5 |
| 11 | 120.8 | 162.8 | 112.6 | 6.9 | |

【0078】

50 【表7】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat.h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|---------|---------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| 1 2 | NPPIPMS | 2.0 | 37000 | 53.8 | 96.6 |
| 1 3 | NPPIPMS | 4.0 | 33000 | 221 | 95.0 |
| 1 4 | IPPIPMS | 2.0 | 39600 | 31.6 | 96.7 |
| 1 5 | IPPIPMS | 4.0 | 44600 | 124 | 94.7 |

【0079】

【表8】

| 実施例 | Tc °C | Tm °C | ΔH J/g | Mw/Mn | mmmm % |
|-----|----------|----------|-----------|-------|-----------|
| 1 2 | 118.7 | 164.6 | 106.4 | 5.2 | 96.5 |
| 1 3 | 118.6 | 163.1 | 108.2 | 8.6 | 96.5 |
| 1 4 | 117.4 | 164.2 | 108.2 | 7.7 | 96.7 |
| 1 5 | 118.3 | 163.1 | 114.0 | 8.4 | 96.8 |

【0080】

【表9】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat.h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|---------|---------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| 1 6 | NBPIDMS | 2.0 | 44100 | 73.7 | 96.4 |
| 1 7 | NBPIDMS | 4.0 | 44700 | 284 | 95.1 |
| 1 8 | IBPIDMS | 2.0 | 33700 | 76.5 | 98.0 |
| 1 9 | IBPIDMS | 4.0 | 33200 | 249 | 94.7 |

【0081】

【表10】

| 実施例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n | mmmm % |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 16 | 118.9 | 164.7 | 109.4 | 7.1 | 96.5 |
| 17 | 119.5 | 163.6 | 111.2 | 8.6 | 96.2 |
| 18 | 119.4 | 164.6 | 114.2 | 7.2 | 96.1 |
| 19 | 119.4 | 163.3 | 120.7 | 6.9 | 95.9 |

【0082】

【表11】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat.h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|---------|---------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| 20 | CPPIDMS | 2.0 | 36100 | 17.2 | 97.0 |
| 21 | CPPIDMS | 4.0 | 38200 | 62.2 | 95.7 |
| 22 | CHPIDMS | 2.0 | 26100 | 60.3 | 95.4 |
| 23 | CHPIDMS | 4.0 | 30900 | 249 | 93.1 |

【0083】

【表12】

| 実施例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n | mmmm % |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 20 | 119.1 | 165.3 | 107.7 | 7.9 | 96.2 |
| 21 | 118.7 | 164.8 | 109.6 | 8.1 | 96.3 |
| 22 | 119.5 | 164.7 | 107.3 | 6.7 | 95.8 |
| 23 | 119.2 | 163.6 | 111.8 | 6.4 | 95.6 |

【0084】

【表13】

25

26

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat. h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|----------|---------------------------|--------------------|----------------|-----------|
| 2 4 | MPYRPDMS | 0.5 | 21600 | 4.3 | 98.0 |
| 2 5 | MPYRPDMS | 2.0 | 23000 | 33.2 | 97.0 |
| 2 6 | MPYRPDMS | 4.0 | 24000 | 153 | 94.8 |
| 2 7 | MHMIDMS | 2.0 | 21000 | 60.3 | 96.9 |
| 2 8 | MHMIDMS | 4.0 | 32000 | 181 | 95.5 |

【0085】

【表14】

| 実施例 | Tc °C | Tm °C | ΔH J/g | Mw/Mn | mmmm % |
|-----|----------|----------|-----------|-------|-----------|
| 2 4 | 116.6 | 164.6 | 101.5 | 5.8 | |
| 2 5 | 120.3 | 164.5 | 110.2 | 4.9 | 96.6 |
| 2 6 | 119.3 | 163.3 | 110.9 | 5.7 | 95.3 |
| 2 7 | 119.4 | 164.7 | 105.2 | 7.4 | 96.4 |
| 2 8 | 118.5 | 163.5 | 110.5 | 6.2 | 96.4 |

【0086】

30 【表15】

| 実施例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat. h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|------------|---------------------------|--------------------|----------------|-----------|
| 2 9 | M4MPIPDMS | 2.0 | 31600 | 53.8 | 96.8 |
| 3 0 | M3MPIPDMS | 2.0 | 32400 | 79.6 | 96.1 |
| 3 1 | M2MPIPDMS | 2.0 | 22800 | 37.5 | 97.1 |
| 3 2 | M2MPIPDMS | 4.0 | 35500 | 142 | 95.1 |
| 3 3 | M35MPIPDMS | 2.0 | 22900 | 94.8 | 92.2 |
| 3 4 | M26MPIPDMS | 2.0 | 29900 | 55.3 | 95.9 |

【0087】

【表16】

27

| 実施例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n | mmmm % |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 29 | 116.6 | 164.6 | 101.5 | 5.8 | 96.2 |
| 30 | 120.3 | 164.5 | 110.2 | 4.9 | 96.0 |
| 31 | 116.6 | 164.6 | 101.5 | 5.8 | 96.1 |
| 32 | 120.3 | 164.5 | 110.2 | 4.9 | 96.1 |
| 33 | 116.6 | 164.6 | 101.5 | 5.8 | 95.7 |
| 34 | 120.3 | 164.5 | 110.2 | 4.9 | 95.7 |

28

【0088】

【表17】

| 比較例 | C成分 | 水素圧 Kg/cm ² | 重合活性 g/g-cat. h | MFR g/10min | H. I % |
|-----|------|---------------------------|--------------------|----------------|-----------|
| 1 | CMDS | 0.5 | 36800 | 7.7 | 97.5 |
| 2 | CMDS | 2.0 | 41000 | 37.6 | 95.4 |
| 3 | CMDS | 4.0 | 40000 | 101 | 93.9 |
| 4 | CMDS | 4.5 | 41100 | 148 | 92.4 |

20

| 比較例 | T _c ℃ | T _m ℃ | ΔH J/g | M _w /M _n |
|-----|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|
| 1 | 116.4 | 163.8 | 89.2 | 4.9 |
| 2 | 118.1 | 163.5 | 101.2 | 6.3 |
| 3 | 119.1 | 162.5 | 97.1 | 5.9 |
| 4 | 118.5 | 162.2 | 98.8 | 7.7 |

【図面の簡単な説明】

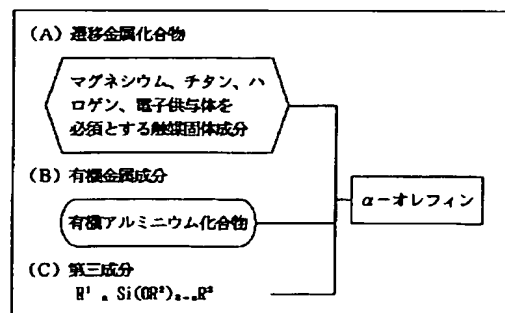
【図1】本発明の触媒成分の調製工程及び重合方法を示

30 すフローチャートである。

【0089】

【表18】

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 純

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成14年3月27日(2002. 3. 27)

【公開番号】特開平8-120021
【公開日】平成8年5月14日(1996. 5. 14)
【年通号数】公開特許公報8-1201
【出願番号】特願平7-124701
【国際特許分類第7版】

C08F 4/658 MFG
10/00

【F I】

C08F 4/658 MFG
10/00

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月29日(2001. 11. 29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

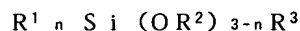
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式



(式中、 R^1 および R^2 は炭素数1~24の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノを示し、 n は0~2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【請求項2】該成分〔C〕の一般式の R^1 がメチルであることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項3】該成分〔C〕の一般式の R^2 がメチルであることを特徴とする請求項1~2に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項4】該成分〔C〕の一般式の R^3 が第二級環状アミン化合物から誘導された環状アミノ基であることを特徴とする請求項1~3に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項5】該 α -オレフィンの重合において、予備重

合してから本重合を行うことを特徴とする請求項1~4に記載の α -オレフィンの重合方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

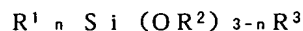
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題解決のための手段】本発明は、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式



(式中、 R^1 および R^2 は炭素数1~24の炭化水素基を示し、 R^3 は環状アミノを示し、 n は0~2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供する。また、本発明は、該成分〔C〕の一般式の R^1 がメチルであることを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。また、本発明は、該成分〔C〕の一般式の R^2 がメチルであることを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。また、本発明は、該成分〔C〕の一般式の R^3 が第二級環状アミン化合物から誘導された環状アミノ基であることを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。また、本発明は、該 α -オレフィンの重合において、予備重合してから本重合を行うことを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。